

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2889202号

(45)発行日 平成11年(1999) 5月10日

(24)登録日 平成11年(1999) 2月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C 0 1 B 33/18

F I

C 0 1 B 33/18

Z

請求項の数5 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-26789  
(22)出願日 平成9年(1997) 2月10日  
(65)公開番号 特開平9-221315  
(43)公開日 平成9年(1997) 8月26日  
審査請求日 平成9年(1997) 2月10日  
(31)優先権主張番号 1 9 6 0 5 6 7 2 . 1  
(32)優先日 1996年 2月15日  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(73)特許権者 390008969  
ワッカー・ケミー ゲゼルシャフト ミ  
ット ベシユレンクテル ハフツング  
WACKER-CHEMIE GESE  
LLSCHAFT MIT BESCH  
RANKTER HAFTUNG  
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス  
-ザイデル-ブラッツ 4  
(72)発明者 エルンスト ミュールホーファー  
ドイツ連邦共和国 ズルツベルク イム  
アルゴイ エシュレ 20 ベー  
(72)発明者 カール-ハインツ エールケ  
ドイツ連邦共和国 テュスリング プー  
ヘンヴェーク 1  
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

審査官 平田 和男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分散性二酸化珪素の製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノクロル珪素化合物の燃焼によつて高分散性二酸化珪素を製造するための方法において、少なくとも1つの炭化水素化合物および少なくとも1つのオルガノクロル珪素化合物を含有する液体をバーナーの中に運搬し、かつ該バーナーの中で酸素含有ガスの存在下に、水を供給せずに燃焼させることを特徴とする、高分散性二酸化珪素の製造法。

【請求項2】 液体を、バーナーの外側で蒸発させ、かつ生じた蒸気をバーナーに供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 液体を、ノズルによってバーナーの中に噴入する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 酸素含有ガスをバーナーの中に供給する前に該酸素含有ガスを乾燥させ、かつ予熱する、請求項

2

1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 バーナーに、付加的に、酸素の存在下に水を形成しながら燃焼するガスを供給する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オルガノクロル珪素化合物の燃焼によって高分散性二酸化珪素を製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ドイツ連邦共和国特許第2620737 C2号明細書中には、高度に化学的に純粋な高分散性二酸化珪素を、空気酸素および燃焼可能なガスの存在下にオルガノクロルシラン化合物の燃焼によって製造することができる方法が記載されている。使用されたオルガノ

クロルシランは、1つまたはそれ以上の純粋なオルガノクロルシラン化合物を含有する蒸発可能な液体の形で存在している。オルガノクロルシラン化合物とともに炭化水素も含有している液体の使用は、前記特許明細書中には記載されていない。このような使用は、前記特許明細書によれば、“オルガノシランを用いて、一般に、暗色で炭素によって汚染された生成物だけが得られる”ので、容易に想到されるものでもない。燃焼工程のために、液体は、蒸発させられ、かつ蒸気は、燃焼に関与する他のガスと混合される。

【0003】また、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2909815号明細書によれば、ガス状もしくは蒸発可能な珪素化合物を燃焼させて高分散性二酸化珪素にすることも可能であるが、これはこれまで経済的に使用することができなかった。例として、珪素もしくは珪素合金とオルガノハロゲン化合物もしくは塩化水素との反応からの生成物の留去の際に、前留物および後留物として生じる炭化水素含有の副生成物が挙げられる。燃焼の際に、燃焼可能なガスの添加が不要にされ、その代わりに、水蒸気が燃焼のために用意されたガス混合物に供給される。しかしながら、前記の方法は、オルガノクロルシランの一部分が、早期に水蒸気と反応して、短時間で燃焼室への供給管を閉塞させかつ除去するのに著しい安全性の問題を伴う加水分解珪酸になるので、工業的な使用にはほとんど適していないことが明らかであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、クロルシラン合成の炭化水素含有副生成物から工業的に使用可能な高分散性二酸化珪素を製造することができるようにするための満足のいく解決策を見出すことである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも1つの炭化水素化合物および少なくとも1つのオルガノクロル珪素化合物を含有する液体をバーナーの中に運搬し、かつ該バーナーの中で酸素含有ガスの存在下に、水を供給せずに燃焼させることによって特徴付けられる、オルガノクロル珪素化合物の燃焼による高分散性二酸化珪素の製造法によって解決される。

【0006】クロルシラン合成の副生成物は、目的生成物の精留の際に、低沸点前留物および後沸点後留物として大量に生じ、かつこれまで主として加水分解され、貯蔵されるかまたは廃棄物燃焼装置中で燃焼され、この場合、この後で、燃焼残分が貯蔵されなければならなかった。

【0007】本発明は、前記副生成物に対して、経済的な使用可能性を明らかにしている。

【0008】本発明による方法の1つの詳細な利点は、後留物および前留物並びに前留物と後留物との任意の混合物を、高分散性二酸化珪素の製造に使用できることから明らかである。この場合、通常、種々の炭化水素およ

びオルガノクロルシラン並びに場合によってはクロルシラン、クロルシロキサン、オルガノクロルシロキサン、オルガノシランおよびオルガノシロキサンも含有している液体が重要である。しかしながら、本発明の実施のためには、少なくとも1つの炭化水素化合物および少なくとも1つのオルガノクロル珪素化合物を含有している液体を使用することが必然的に必要であるだけである。

【0009】オルガノクロル珪素化合物としては、有利に、以下に記載された式の1つを有する化合物が該当する：

a)  $R_n Si Cl_{4-n}$  (式中、 $n$ は、1～3の整数である)；

b)  $R_n Cl_{3-n} Si Si R_m Cl_{3-m}$  (式中、 $n$ は、0～3の整数であり、 $m$ は、0から3の整数であり、但し、 $m=n=0$ または $m=n=3$ であることは除く)；

c)  $R_n Cl_{3-n} Si O Si R_m Cl_{3-m}$  (式中、 $n$ は、0～3の整数であり、 $m$ は、0～3の整数であり、但し、 $m=n=0$ または $m=n=3$ であることは除く)。

【0010】前記式中、 $R$ は、水素原子または脂肪族もしくは芳香族炭化水素基、有利に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、イソオクチル基およびフェニル基を包含する群からなる基を表す。

【0011】液体中の炭化水素化合物の含量は、30重量%までであってもよい。

【0012】有利に、130～180℃の沸点範囲を有するオルガノクロル珪素化合物を含有する液体の場合に使用される本発明の第一の実施態様によれば、液体は、蒸発器中で蒸発させられ、生じた蒸気を、酸素含有ガスおよび場合によっては、水素、メタン、プロパンまたは酸素の存在下に水素を形成しながら燃焼する別のガスと混合し、かつバーナーの中で燃焼させられる。水の添加は、行われぬ。液体を、有利に、蒸発器の調節された充填状態で、一定に保持された蒸気圧および一定に保持された蒸気温度で蒸発させる。燃焼の際に生じる熱を、強制冷却によって導出する。生じた蒸気の温度は、バーナーの中に入る際に、有利に液体の沸点を上回っていないけれども、しかし、本質的には下回っていない。オルガノクロル珪素化合物を含有する蒸気に燃焼の前に混合されるガスは、蒸気の凝縮が防がれている限り、予熱されることが好ましい。本発明の範囲内での酸素含有ガスとしては、分子状の酸素を少なくとも15用量%の含量で含有しているガス、殊に酸素および空気が適している。特に有利に、オルガノクロル珪素化合物を含有する蒸気および酸素含有ガスを燃焼の前に、例えば特殊な構造を有する混合区間で強力に混合する場合に、生じた二酸化珪素の品質に影響が及ぼされる。酸素含有ガスは、オルガノクロル珪素化合物を含有する蒸気に混合される前に入念に乾燥させられていなければならない。前記の措置は、バーナーへのガス供給管中およびバーナーノズルの領域中で、支障となる付着物の形成

を阻止する。

【0013】ガス混合物の燃焼は、有利に、ドイツ連邦共和国特許第2620737C2号明細書中に記載された方法で、および前記文献中に記載された円錐形の出口開口部および環状洗浄ノズルを有する強制冷却されたバーナーを使用しながら行われる。

【0014】生成物として得られた二酸化珪素は、50～500m<sup>2</sup>/gの高いBET-表面積を有し、かつ着色する汚染物質を含有していない。

【0015】液体の沸点範囲が130℃を上回っている場合に使用することができる本発明の第二の実施態様によれば、液体は、ノズルによってバーナーの中に噴入され、かつ同時に酸素含有ガスおよび場合によっては、酸素の存在下に水を形成しながら燃焼するガスがバーナーに供給される。前記方法には、蒸発不可能であるかまたは困難にのみ蒸発可能である液体も使用することができるという利点がある。

【0016】燃焼すべき成分の供給のために、有利に制御回路が備えられており、この場合、煙道ガス中の測定された残留酸素含量は、制御変数 (Leitgroesse) として使用される。測定された値が、所定の許容範囲から移動する場合には、“オルガノクロル珪素化合物-炭化水素エダクト/酸素含有ガス/水素を形成しながら燃焼するガス”の混合比を、測定値が再度許容範囲に収まるまで変動させる。こうして、この方法が、一定の生成物品質を有する二酸化珪素を生じることは保証されている。前記方法の他の展開の場合、付加的に、液体中の“シラン化合物/炭化水素”の濃度比を確認し、かつ場合によっては、他の炭化水素またはオルガノクロル珪素化合物を含有する残分の供給によって変化させることが考えられる。同様に、前記のエダクト条件調節の目的は、一定の生成物品質の保持である。

【0017】

【実施例】

例 1) 約130℃で沸騰しているオルガノクロル珪素化合物を含有する混合物の蒸気 (運転圧力1.8バール) 21tの量を、本発明による方法により、ドイツ連邦共和国特許第2620737C2号明細書の記載から公知のバーナー中で、空気および水素の存在下に燃焼さ\*

\* せて高分散性二酸化珪素にした。液状混合物とは、クロルシラン合成の生成物の蒸留の後留物のことである。この液体は、以下の組成を有している：

CH<sub>3</sub>HSiCl<sub>2</sub> 55重量%

CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>および (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>の混合物 5重量%

トリメチルクロルジシランおよびジメチルクロルジシランの混合物 30重量%。残分は、炭化水素、種々の別のオルガノシランおよびオルガノシロキサンからなっていた。

【0018】空気1480Nm<sup>3</sup>/hおよび水素100Nm<sup>3</sup>/hの存在下での蒸気235kg/hの燃焼の際に、370m<sup>2</sup>/gのBET-表面積を有する二酸化珪素が生じた。

【0019】例 2) もう1つの方法の場合、約120℃で沸騰し、かつクロルシラン合成の生成物の蒸留の前留分および後留分の混合によって取得されたオルガノクロル珪素化合物および炭化水素を含有する液体を使用した。この混合物は、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiCl、HSiCl<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl、SiCl<sub>4</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>2</sub>、式R<sub>2</sub>Cl<sub>3-n</sub>SiSiR<sub>m</sub>Cl<sub>3-m</sub> (式中、Rは、メチル基であり、n+mの総和は、2～6の整数に相応する) を有するジシランをそれぞれ5～15重量%と、炭化水素および種々の別のシラン化合物を約15重量%の量で含有していた。生じた蒸気の圧力は1.8バールであった。

【0020】空気1490Nm<sup>3</sup>/hおよび水素150Nm<sup>3</sup>/hの存在下での液体の蒸発によって生じた蒸気165kg/hの混合物の燃焼の際に、230m<sup>2</sup>/gのBET-表面積を有する二酸化珪素が生じた。

【0021】例 3) もう1つの試験の場合、燃焼を、例1と同じ条件下で、液体中のCH<sub>3</sub>HSiCl<sub>2</sub>をCH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>によって代替したことを変更して行った。

【0022】空気1600Nm<sup>3</sup>/hおよび水素200Nm<sup>3</sup>/hの存在下での液体の蒸発によって生じた蒸気600kg/hの混合物の燃焼の際に、191m<sup>2</sup>/gのBET-表面積を有する二酸化珪素が生じた。

フロントページの続き

(72)発明者    ゲルハルト   カルヒグラーバー  
                 ドイツ連邦共和国   ブルクハウゼン   メーリンガー   シュトラーセ   63   ペー  
(72)発明者    ボト   ドルーゼ  
                 ドイツ連邦共和国   ブルクハウゼン   ペスニツァーシュトラーセ   11

(56)参考文献    特開   平7-48119 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)  
C01B 33/18